
1/9/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000829477

WPI Acc No: 1971-71186S/197145

**Polyester prodn by dialkyl aromatic dicarboxylate
alcoholysis - and polycondensation using catalyst contg metal salt &
group vcpd**

Patent Assignee: IMPERIAL CHEM IND LTD (ICIL)

Number of Countries: 004 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2119704	A					197145 B
NL 7105372	A					197145
JP 46005395	A					197150
FR 2086254	A					197211

Priority Applications (No Type Date): GB 7019286 A 19700422

Abstract (Basic): DE 2119704 A

Film- and fibre-forming light-coloured polyesters with low yellowing are produced by 2-step process; (1) alcoholysis of a mix containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a dihydric alcohol and (2) polycondensation of bi-ester formed from dihydric alcohol and the aromatic dicarboxylic acid, where both st take place in the presence of a catalyst system which consists of mixture of (a) a metal salt containing the anion of a weak acid, including oxide, and (b) a cpd. $X_3-O-ZX_1X_2(=O)$ (where X_1 is -R or X_2 is R and X_3 is H or R, and R is a monovalent opt. substd. hydrocarbonyl, and Z is a Group VB element with atomic No. above 7).

Pref. R has 1 - 8C, and Z is P, suitable P cpds. being dialkyl alkyl phosphonates.

Title Terms: POLYESTER; PRODUCE; AROMATIC; ALCOHOLYSIS; POLYCONDENSATI
CATALYST; CONTAIN; METAL; SALT; GROUP

Derwent Class: A23; A51; A74

International Patent Class (Additional): C08G-017/15

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A06; A02-A07A; A05-E01A

Polymer Fragment Codes (PF):

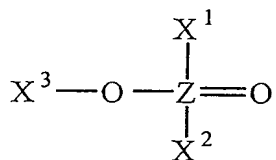
001 01- 081 143 144 155 163 166 169 170 171 239 262 278 293 344 34
44& 516 518 682 689 693 721 722

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2003 The Dialog Corporation

Claim:

A 2-stage process for producing high-molecular polyesters by (1) ester-exchange reaction of a mixture containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a divalent alcohol and (2) the subsequent polycondensation reaction of the formed bis(divalent alcohol) ester of the aromatic dicarboxylic acid, wherein the 2-stage reactions are carried out in the presence of a catalyst consisting of a mixture of a weakly acidic anion-containing metal salt including an oxide thereof and a compound represented by the formula:

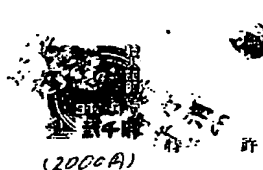


wherein X^1 is $-\text{R}$ or $-\text{OR}$, X^2 is R , X^3 is H or R , and R is a monovalent hydrocarbon group or a substituted derivative of the hydrocarbon group, and Z is an element in the group V8 having a larger atomic number than 7.

Examples 20-22

Polymers of examples 20-22 were synthesized by using metal catalysts and phosphorus compounds. Time for completion of the trans-esterification of each example was varied with each other and the time was listed in Table below. In each example, 0.5% of titanium dioxide was added as matting agent.

Example No.	phosphorus compound	metal compound	amount of metal compound based on DMT (%)	moles of phosphorus compound per 1 mol of metal compound	E.I.(time of trans-esterification) (min)	IV
20	Me ₂ P(O)OH	Al(acac) ₃	0.036	3	1080	0.72
21	(EtO)2P(O)Et	La(Ac)3	0.022	3	120	0.73
22	(EtO)2P(O)Et	Cd(Ac) ₂ 2H ₂ O	0.023	2	150	0.80



優先権主張

国名 英 国
出版日 1970年4月22日

②特願昭46-25770 ①特開昭46-5395

③公開昭46.(1971)1129

審査請求 無

⑨日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

昭和46年4月22日
特許庁長官 笠木 学 殿

1. 発明の名称

ポリエステル類の製造法

2. 発明者

住所 英国ロークシャー州ハロゲート、バーン
ブリッジ、スプリング・レイン 43番、
"ベックフィールド"
氏名 ジェームス・アングス・ウィルソン・レイ
住所 英国チエシャー州ターボーレイ、
チャーナル・ドライブ 40番
氏名 ビーター・フレデリック・ジャクソン

3. 特許出願人

住所 英国ロンドン市エス・ダブリュー 1区、
ミルバンク、イムペリアル・ケミカル・ハウス
(番地なし)
名称(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・
リミテッド
代表者 エイ・エイ・ミース
国籍 英 国

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル204号室
電話 東京(270)6641番(大代表)
氏名 (2770) 弁理士 岡 茂 三 (外2名)
46 025770

庁内整理番号

6537 45
6417 43
6417 43

⑤2日本分類

26 D6
16 C61
16 C613

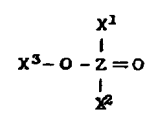
明 細 書

1. [発明の名称]

ポリエステル類の製造法

2. [特許請求の範囲]

(1)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと
2価アルコールを含む混合物のエステル交換反
応および(2)生成した該芳香族ジカルボン酸のビス
(2価アルコール)エステルのその後に続く重縮
合反応による2段法であつて、該2段反応はいず
れも酸化物を含めて弱酸性アニオンを含有する金
属塩と式



(式中、X¹は-Rまたは-OR、X²はR、X³はH
またはRであり、Rは1価の炭化水素基または炭酸

化水素基の置換基を有するもので、Zは7より大き
な原子番号をもつ第V B族の元素である)の化合
物との混合物からなる融媒系の存在下で行われる、
高分子ポリエステル類の2段製造方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は芳香族ジカルボン酸類および2価アル
コール類の高分子ポリエステル類の製造に関する
ものである。

芳香族ジカルボン酸類および2価アルコール類
の高分子ポリエステル類は、物理的および化学的
性質の望ましい組合せをもつたフィルム類、繊維
類および成形品類に変わることができる有用な熱
可塑性材料であることが知られている。そのよう
なポリエステル類の例としては、例えば、テレフ
タル酸または1,2-ジ(アールカボキシ)フェノキ

シ)エタンおよびエチレンジグリコールまたはプロパン-1,4-ジオールまたは1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサンのから製造されるポリエステル類がある。これらポリエステル類の製造のために多数の方法が知られたが、しかし一般にこれらの方法は、該芳香族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステルの生成およびこの中間物の高分子ポリエステルへの重縮合を経て進行し、その間減圧下溶解状態で加熱することにより2価アルコールの損失をとまらう。該ビスエステルは通常芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとの反応(一般にエステル交換反応とよばれる)により生成される。

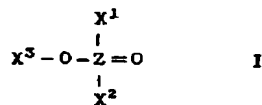
該エステル交換方法および重縮合による高分子ポリエステルへの該交換の両方とも、一般に金属

(3)

のビス(2価アルコール)エステルからなることが好ましい。

本発明によれば、(1)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとを含む混合物のエステル交換および(2)生成した該芳香族ジカルボン酸の該ビス(2価アルコール)エステルのその後に続く重縮合による高分子ポリエステル類製造の2段階において、該2段階反応は両方とも、酸化物を含めて弱酸性アニオンを含有する金属塩と

式 I



(式 I 中、 X^1 は $-R$ または $-OR$ 、 X^2 は R で X^3 は H または R であり、 R は 1 個の炭化水素基または該炭化水素基の置換誘導体である) の化合物との

(5)

特開 昭46-5395 (2)

類またはそれらの誘導体である触媒の使用により促進することができる。大抵のありきたりの方法では、エステル交換と重縮合に対し異なった触媒が使用されている。本発明者らは本発明に従って、初めの該エステル交換反応に対しておよびその後に続く該重縮合に対して単一の触媒を使用する方法を提供する。

通常、該重縮合可能な材料は、実質上専ら 1 種またはそれ以上の芳香族ジカルボン酸類のビス(2価アルコール)エステル類からなることが好ましい。しかしながら少量の他の重縮合可能な材料の存在は、所望ならば、例えば染色性を改善するために、許容されるであろう。通常、該重縮合可能な混合物の少なくとも 85 モル%、好ましくは少なくとも 95 モル%は芳香族ジカルボン酸

(4)

混合物からなる触媒系の存在下で行われる。

R の好ましい例は、アルキルがシクロアルキルを含む場合のアルキル、アルカリール基である。好ましくは R は、例えばメチル、エチル、プロピル異性体、ブチル異性体、ヘキシル、シクロヘキシル、オクタールおよびベンジルにおけるように 1 ~ 8 個の炭素原子をもつ。しかしながら、 R は 8 個以下の炭素原子を含むことが好ましい一方、 R に例えばデシル、ドデシルおよびナフチルにおけるように 8 個より多い炭素原子が存在することが許されないわけではない。 R における水素原子の 1 個またはそれ以上が、所望ならば、他の 1 個の置換原子または基、例えばハライド、 $-NR'R''$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOR'$ 、 $-COOR'$ 、 $-COR'$ 、 $-OR'$ 、 $-SO_2OR'$ または $-OSO_2R'$ (この場合 R' および

(6)

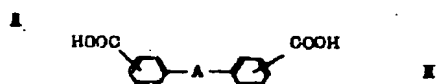
R²のかわりには水素または、例えば1〜6個の炭素原子をもつ1個の炭化水素基である)によつて置換されていてもよい。もし該触媒が該重合可能な混合物と反応することを避けなければならぬならば、該置換の置換された基(たとえあつても)にはツエレピチノフ水素がないことが好ましい。Zは7より大きな原子番号をもつ第V B族元素である。好ましくはZは銅または、程度は劣るが、鉛であるが、しかし第V B族の銅または鉛よりも重い元素の使用も許されないわけではない。

非常に適当な触媒化合物類は、該置換のアルキル基(同一または異つていてもよい)が1〜6個、好ましくは1または2個の炭素原子を含むジアルキルアルキル触媒エステル類である。ジメチルメ

(7)

本発明に従つて、これらの触媒を、主としてまたは完全に芳香族ジカルボン酸類のビス(2個アルコール)エステル類からなる重合可能な混合物の高分子ポリマーの製造を促進するために使用することができる。

本発明は特にポリエステル類の製造に応用することができ、その場合該ジカルボン酸は少なくとも80モル％テレフタル酸であるが他の芳香族ジカルボン酸類もまた使用することができる。他の芳香族ジカルボン酸類の例は、イソフタル酸および例えば式



(式II中、Aは直接連鎖または反応条件下では不活性である2個の原子もしくは基である)によつて表わされる二族ジカルボン酸類を含む。

(9)

特開 昭46-5395 (8)

チル触媒エステルが特に好ましい。

該金属塩類における好ましい金属類は、亜鉛(Zn^{2+})、マンガン(Mn^{2+} および Mn^{3+})、ランタン(La^{3+})、カルシウム(Ca^{2+})、カドミウム(Cd^{2+})およびアルミニウム(Al^{3+})である。

好ましい塩類は、有機酸類またはアセチルアセトンのようなエノール化できるダージケトン類のアニオン類を含む。酢酸亜鉛のような亜鉛の脂肪族酸塩類が特に好ましい。

本発明者らは特に、触媒亜鉛とジメチルメチル触媒塩との組合せは、該触媒の各成分が原料である芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルの0.05重量より少ない濃度で、該反応に触媒作用を及ぼすことができ、程度が高くかつ貴金属の低いポリエステル類を与えることを発見した。

(10)

使用できる2個アルコール類の例としては、α,ω-ポリメチレングリコール類、特に構造式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (式中、xは2〜10)をもつグリコール類、分岐脂肪族ジオール類例えば3,5-トリメチルヘキサ-1,6-ジオールおよびネオペンタグリコール、ならびに脂環式ジオール類例えば1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサタンおよび2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオールがある。エチレングリコールおよびブタンジオールが好ましく、特に前者が好ましい。

使用される触媒の量は、テレフタル酸ジメチルエステルの重量(または、もし他の酸類が用いられるならば、その当量)に対する金属塩の重量に基づき計算すると、0.0001〜1%の範囲内、

10

好ましくは0.005~0.2部である。添加される第Ⅴ族化合物の量は好ましくは該金属塩とのモル比で1:1~2:1である。

該触媒をこれらの濃度で使用すると迅速な反応を達成することができる。さらに、本発明の多数の触媒を使用した場合の溶解ポリエステル類の透明度は、例えば酢酸金属塩類のみおよび金属化合物類に基づいたありきたりの触媒系を使用する多数の方法から得られた高分子量ポリエステル類の透明度よりも良好であることが観察された。所望ならばさらに大量の該触媒を使用できるが、得られる反応速度における何らかのそれ以上の利益は該ポリエステル生成品における変色により相殺されるかもしれない。

ありきたりの反応条件を、該ビスグリコールエ

59

実施例 1

重合装置は、真空切換口、窒素注入口、かくはん機、反応材料を仕込むための設備および揮発性副産物を除去するための設備をもった金属製重合器からなつたものである。

該容器に窒素ガスを導入して直前のすべての空気を除去し、ついで窒素ガスのふん囲気のもと100部のテレフタル酸ジメチル、71部のエタレンジリコール、0.015部の酢酸二水塩および0.017部のジメチルメチル誘酸エステルを仕込んだ。該混合物を200℃に加熱し、該メチノールの蒸留が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ1時間20分であつた。ついで0.5部の二酸化チタンを添加し、温度を280℃に昇温した。それから該容器内の圧力を30分間以上を要して

60

特開 昭46-5395 (4)

ステルまたはオリゴマーの製造および該ビスグリコールエステルまたはオリゴマーのその後続く重合のために用いてもよく、また複数の他の付加物を、例えばつや消し、安定化、顔料着色および/または該高分子量ポリエステル生成品をさらに変性するために、該複数の反応の前、中または後で含ませてもよい。

本発明をつぎの実施例によりさらに具体的に説明するが、実施例中「部」はすべて「重量部」を表わす。

揮度(L)および黄変(Y)は、ザ・マニユファクチャラーズ・エン지니어リング・アンド・エグイブメント・コーポレーションにより製作された微分顕色計「カラーマスター (Colormaster)」を用いて決定した。

61

0.5 mm Hgの絶対圧力に減圧し、加熱を280℃で1時間続けた。白色の重合反応生成物は、8.0部のポリマーを100mlのロークロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.626の相対粘度をもつていた。揮度=806。黄変度=17。

実施例 2

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸亜鉛を0.037部の酢酸マンガン四水塩に代えたジメチルメチル誘酸エステルの使用量を0.038部に増加した。0.5 mm Hgの絶対圧力のもと280℃での加熱を1時間15分間行なつた。白色の重合反応生成物は、8.0部のポリマーを100mlのロークロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.665の相対粘度を

62

もつていた。硬度=80.3。実密度=2.0。

実施例 3

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸重合の量を0.028部に増加したジメチルメチル磷酸エステルを0.019部のジエチルエチル磷酸エステルに代えた。0.5 mm Hg 絶対圧力のもと280℃での加熱を49分間行なつた。白色の重合反応生成物は、80 gのポリマーを100 mlのオクタロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.465の相対粘度をもつていた。硬度=80.3。実密度=2.0。

実施例 4-2.2

本発明による種々の触媒を試験するため、つぎの複数の方法を用いた。

エステル交換は有効な触媒等を用いたガラス容

器

A, B両方法において、2.4部の二酸化チタンを、ついてもしつや潤しポリマーが所望ならば、この段階で加えた。それから温度を280℃に昇温した。該容器内の圧力をついて30分間以上を要して0.5 mm Hg 絶対圧力に減圧し、また加熱を該ガラス容器では285℃で3時間または該ステンレス容器では1 $\frac{1}{2}$ 時間続けた。該重合反応生成物をテルクヤストローラーの上へ押し出し、該固有粘度(I.V.)ならびに η_{inh} およびY値(二酸化チタンを加えなかつた場合)を測定した。

固有粘度は、オクタロフェノールに溶した1 g溶液にて25℃で測定された相対粘度から決定した。

略号: Me=メチル, Et=エチル, iPr=イソプロピル, Ph=フェニル, Ac=アセチート, Aco=アセ

47

酸で行つた。テレフタル酸ジメチルおよびエタレングリコールを塩素のふん囲気のもとで該容器に該触媒とともにK480:582:0.01-0.4部の比率で仕込んだ。該混合物を200℃に加熱し、該メタノールの蒸留が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ2時間であつた。

2つの一般重合方法を用いた。方法Aにおいては、反応物の液面以下に浸せし塩素注入口を具え、該塩素注入によりかくはんを行なうガラス製重合容器を用いた。真空切換口および弾性材料のための緩衝装置の設備もあつた。

方法Bにおいては、二重らせん金属かくはん機を具えたステンレススチール製オートクレーブを用いた。該ビス(エタレングリコール)エステルを該重合容器に仕込んだ。

48

ナルアセトネート。

実施例 4-9

1部のポリマー試料を方法Aにより0.015重量部(テレフタル酸ジメチルに基づく)の硫酸亜鉛、二水塩と、種々の誘化化合物で製造した。結果を表にまとめる。

実験例	誘化合物	硫酸1モル当り誘化剤のモル数	IV	L	Y
4	Me(Ph)P(O)OMe	2	0.48	85	9
5	Me(Ph)P(O)OMe	1	0.46	86	5
6	Me(Ph)P(O)OH	2	0.55	80	12
7	Me(Ph)P(O)OH	1	0.55	78	14
8	Me ₂ P(O)OH	2	0.55	78	15
9	Me ₂ P(O)OH	1	0.57	84	8

実施例 10-14

1部のポリマー試料を方法Aを用い0.025重量部

49

(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガ
ンと、種々の磷化合物で製造した。結果を次表に
まとめる。

実施例 No.	磷化合物	マンガ1モル 当り磷のモル数	IV	L	Y
10	$(EtO)_2P(O)Me$	2	0.56	89	12
11	$(iPrO)_2P(O)Me$	1	0.48	81	21
12	$Me(Ph)P(O)OMe$	2	0.45	84	8
13	$Me(Ph)P(O)OMe$	1	0.56	86	12
14	$Me_2P(O)OH$	1	0.55	86	13

実施例 14-19

1組のポリマーを方法Bを用い0.015重量
多(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛
二水塩と、種々の磷化合物で製造した。結果を次
表にまとめる。

実施例 No.	磷化合物	金属化合物	DMTC に基づく金 属塩の 重量多	金属1モ ル当り磷 化合物の モル数	E. I. (エステル 交換) 時間分	IV
20	$Me_2P(O)OH$	$Ac(AcAc)_3$	0.036	3	1080	0.72
21	$(EtO)_2P(O)Et$	$Li(Ac)_3$	0.022	3	120	0.73
22	"	$Od(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	0.023	2	150	0.80

実施例 23

ポリマーを方法Bを用い0.015重量多(テレ
フタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛二水塩で、
亜鉛塩1モル当り2モルの硫酸ジメチルで製造し
た。0.72の固有粘度をもつ白色ポリマーを得た。

特許出願人 イムペリアル・ケミカル・インダストリス・
リミテッド

代理人 弁理士 湯 西 泰 三
代理人 弁理士 池 永 光 彦
代理人 弁理士 宮 崎 賢 次

特開 昭46-5395 (7)

実施例 No.	磷化合物	亜鉛1モル当り のモル数	IV	色
15	$Me_2P(O)OH$	1	0.79	白
16	$Ph_2P(O)OH$	2	0.76	"
17	$(EtO)_2P(O)Et$	2	0.76	"
18	$(EtO)_2P(O)CH_2Ph$	2	0.70	"
19	$MePhP(O)OMe$	2*	0.62	"

* 0.0055多酸化亜鉛により代えられた酢酸
亜鉛

実施例 20-22

1組のポリマーを方法Bを用い種々の量の金
属硫酸と、種々の磷化合物で製造した。エステル
交換を完了する所要時間は、しかしながら、
変化した。そして該時間を下表に示す。すべての
場合、0.5多の二酸化チタンをつや消し剤として
加えた。

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206号室

氏 名 (6365) 弁理士 池 永 光 彦

住 所 同 所

氏 名 (6804) 弁理士 宮 崎 賢 次

5. 添付書類の目録

- (1) 委任状及訳文 各1通
- (2) 優先権証明書及訳文 各1通(追つて補充)
- (3) 明 細 書 1通

手続補正書

昭和46年7月22日

特許庁長官 井土武久 殿

1. 事件の表示

昭和46年特許第15776号

2. 発明の名称

ポリエステル類の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

(株)イムペリアル・ケミカル・インダストリス・リミテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室

氏名(マフフ) 井土 湯 浅 恭 三

5. 補正の対象

明細書の(発明の詳細な説明)欄



6. 補正の内容

別紙の通り

特開 昭46-5395 の

6. 補正の内容

明細書中下記の箇所を補正する

頁	行	原文	訂正文
8	11	硫酸塩	硫酸エステル
12	2	付加物	添加物
13	9	酢酸二水塩	酢酸二水和物
14	9	四水塩	四水和物
17	8	硫酸有	含有
18	5	二水塩	二水和物
19	下から2	二水塩	二水和物
21	下から8	二水塩	二水和物

以上

英国特許局

ロンドン市サウザンプトン・
ビルディングス 25番

1970年の特許及び意匠法第62条第3項の規定に基づき
商務省により会計検査院長官に代つて証明者に署名し、そ
れを発行することを認められた事務官として下記署名の私は、
添付書類は1970年4月22日イムペリアル・ケミカル・
インダストリス・リミテッドによりなされた1970年第
19286号の特許出願と共に提出された仮明細書の真の写
しであることをここに証明します。

1971年6月10日確証す。

シー・エルナー (署名)